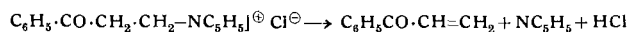
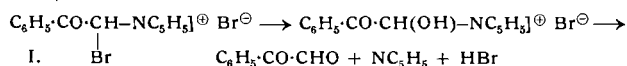


Die Vermutung, daß Phenacyl-sulfoniumsalze der analogen Reaktion zugänglich sein würden⁴⁸), hat sich bestätigt⁴⁹). Dimethyl-phenacylsulfoniumbromid wird glatt gespalten, wenngleich schwerer als Phenacyl-pyridiniumbromid. Auf die schönen Arbeiten von F. Krollpfeiffer und Mitarb.⁵⁰), deren Synthesen von Thionaphthenen, Thioflavanonen, Tetrazinen usw. mit Hilfe von Sulfoniumsalzen, die manche Parallele zu Synthesen mit Pyridiniumsalzen zeigen — bei freilich auch großen Unterschieden —, sei hier nur hingewiesen. —

Die alkalische Spaltung von Propiophenonyl-pyridiniumchlorid gibt Pyridin und Vinylphenylketon⁵¹).



ω -Brom-phenacyl-pyridiniumsalze (I) werden schon beim Kochen mit Wasser zu Phenylglyoxal und Pyridin-HBr gespalten⁵²):



Indessen hat diese bequeme Spaltung bisher keine praktische Bedeutung erlangt, weil der weiter unten beschriebene Weg zu α -Ketoaldehyden (über die Nitrone) wohl meist günstiger ist. Sie zeigt aber, daß eine CHOH-Gruppe am Pyridinium-Stickstoff nicht bestehen kann. In der Tat ist ein „Pyridinium-carbinol“, $\text{R}\cdot\text{CHOH}\cdot\text{N}^+\text{C}_5\text{H}_5$, unbekannt. (Vgl. die Unbeständigkeit der Dihydropyridone, die wohl noch in keinem einfacheren Fall kristallisiert isoliert werden konnten.) Die Hydrolyse des Methylen-bispyridiniumbromids führt stets nur zu CH_2O und $\text{Py}(\text{HBr})$ ^{53,54}).

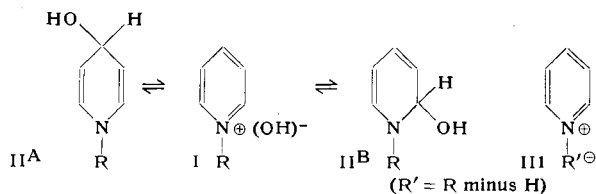
Die ω -Brom-Verbindung I) wird durch Bromwasserstoff/Eisessig zur Stammsubstanz reduziert: $-\text{COCHBr} + \text{HBr} \rightleftharpoons -\text{COCH}_2 + \text{Br}_2$, ein Befund, der eine eingehende Untersuchung der reduzierenden Wirkung der Bromwasserstoffsäure nach sich zog⁵⁵).

Schließlich sei die Spaltung von Benzyl-pyridiniumsalzen mit heißer, wäßriger Natriumsulfid-Lösung⁵⁶) angeführt, die rasch verläuft und zu Pyridin und Benzylsulfid führt. Sie gelingt aber auch bei anderen quaternären Ammoniumsalzen mit einem aromatischen und einem Benzyl- oder Allyl-Rest.

III.

Pyridinium-betaine als Zwischenprodukte

In saurem Medium zeigen Pyridiniumsalze im allgemeinen keine spezifische Reaktionsfähigkeit¹). Um so mehr konzentriert sich das Interesse auf die in alkalischer Lösung anzunehmenden Kationen bzw. Basen oder Betaine. Man weiß seit langem (H. Decker, A. Hantzsch, A. Kaufman), daß im alkalischen Gebiet das Ammoniumhydroxyd I mit den Pseudobasen II^A bzw. II^B im Gleichgewicht



⁴⁸) F. Kröhnke, ebenda 66, 606 [1933].

⁴⁹) F. Krollpfeiffer, H. Hartmann u. F. Schmidt, Liebigs Ann. Chem. 563, 15 [1948]; Chem. Ber. 83, 90 [1950]; H. Böhm, ebenda 82, 426 [1949].

⁵⁰) F. Krollpfeiffer u. Mitarb., l. c., sowie Liebigs Ann. Chem. 566, 139 [1949].

⁵¹) F. Kröhnke u. A. Schulze, Ber. dtsch. chem. Ges. 70, 543, 545 [1937].

⁵²) F. Kröhnke, ebenda 66, 1386 [1933].

⁵³) F. Kröhnke, ebenda 83, 53 [1950].

⁵⁴) Hierher gehört auch der Befund von C. H. Fisher, J. Amer. chem. Soc. 56, 2056 [1934], wonach p-Nitrobenzyl-pyridiniumhalogenid durch alkalische Hypobromit-Lösung, wohl über die ω -Brom-Verbindung, glatt zu p-Nitrobenzoesäure abgebaut wird, während nach Pollard u. R. Robinson, J. chem. Soc. [London] 1927, 2779, p-Nitrobenzyl-pyridiniumperchlorat mit heißer Natronlauge p-Nitrotoluol gibt.

⁵⁵) F. Kröhnke u. H. Timmler, Ber. dtsch. chem. Ges. 69, 614, 1140 [1936]; F. Kröhnke, ebenda 69, 921 [1936].

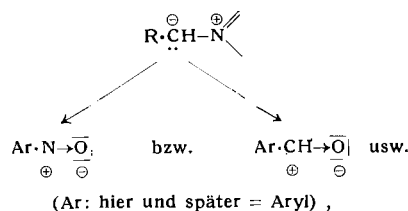
⁵⁶) H. R. Snyder u. J. G. Speck, J. Amer. chem. Soc. 61, 2895 [1939].

¹) Phenacyl-pyridiniumsalze werden in Eisessig in μ -Stellung bromiert und chloriert: F. Kröhnke, Ber. dtsch. chem. Ges. 66, 604 [1933].

steht. Da in I das gleiche Ion vorliegt, das in saurer Lösung sich als reaktionslos erweist, so ist es unwahrscheinlich, daß ihm im Ammoniumhydroxyd (I) die hohe Reaktionsfähigkeit zuzuschreiben ist, die man gegenüber Aldehyden usw. beobachtet. Noch weniger wird man das — bezüglich des Restes R — für die Pseudobase, das α - (oder γ -)Dihydropyridon (II^A oder II^B), annehmen, denn dieses hat dreiwertigen Stickstoff, der die benachbarte Methylen-Gruppe nicht aktivieren kann. Man muß also den Pyridinium-betainen (III) besondere Beachtung zuwenden, die auftreten, wenn der Rest R die negative Ladung aufzunehmen vermag, wozu jedes hinreichend „saure“ Atom, unter Abstoßung eines Protons, imstande ist. Es gibt mannigfache Typen von Pyridiniumbetainen, die in vielen Fällen isoliert werden können.

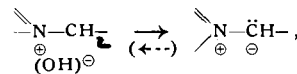
Das quasi-aromatische Ringsystem und die potentielle, durch den „quartären“ Stickstoff²) geschlossene „Polymethin-Kette“ des Pyridiniums (Kekulé [1890] über das Pyridin: „eine durch ein Schloß ringförmig geschlossene Kette“³)) bestimmen auch die Natur der Pyridiniumbetaine, jedenfalls soweit in ihnen der Pyridinium-Rest in ein fortlaufend konjugiertes System einbezogen ist⁴). Sie haben oft schon äußerlich nicht das Aussehen innerer Salze, sondern schmelzen vielfach niedrig bei geringer Löslichkeit in Wasser und sind in vielen organischen Lösungsmitteln (Chloroform, Äther, Benzol) manchmal gut löslich. Vor allem aber sind sie mehr oder minder tieffarbig (s. unten). Am reaktionsfähigsten sind die C-Betaine, bei denen also die negative Ladung am Kohlenstoff sitzt, bzw. dadurch resonanzstabilisiert wird, daß mehrere C-Atome (s. Fluorenyl-pyridinium-betain) oder außerdem andersartige Atome in der Molekel die negative Ladung aufnehmen können. Ist die Konjugation unterbrochen, so zeigen die dann gewöhnlich farblosen Betaine⁵) deutlicher den Charakter wahrer Zwitterionen.

Die Vereinigung des C-Betains⁶) mit einem elektrophilen Partner gehorcht dem Schema:

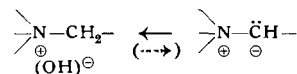


worauf Abspaltung des Pyridins oder des Restes R (falls R = Aroyl) als Sekundärreaktion folgen.

Die reaktionsfähige C-Betain-Form erscheint bei Pyridiniumsalzen vermöge der erwähnten Mesomerie-Beziehung (S. 606, rechte Spalte) begünstigt:



während in der alkalischen Lösung von Salzen vom Typus des Benzyl-trimethyl-ammoniumchlorids praktisch ausschließlich das Ammoniumhydroxyd vorliegen dürfte:



²) Ihn als quartär (quaternär) zu bezeichnen, ist bekanntlich strenggenommen nicht berechtigt, denn die 4. Bindung ist von anderer Art als die 3 anderen. In saurer Lösung freilich haben Pyridiniumsalze völlig den Charakter normaler Ammoniumsalze.

³) R. Anschütz: August Kekulé, Bd. I, S. 632/3, Verlag Chemie, Berlin [1929].

⁴) B. Eistert: Tautomerie u. Mesomerie, Stuttgart 1938, S. 141 f.

⁵) Beispiele: E. Benary, Ber. dtsch. chem. Ges. 41, 2400, 2410 [1908]; Ch. Gustafsson, ebenda 70, 1591 [1937]; H. Rupe u. F. Gysin, diese Ztschr. 51, 307 [1938]; alle drei Fälle betreffen Enolbetaine.

⁶) Für das Carbeniat-C-Atom werden im folgenden die Schreibweisen C⁻ oder C|⁻ oder auch C:⁻ verwandt.

Typen von Pyridinium-betainen

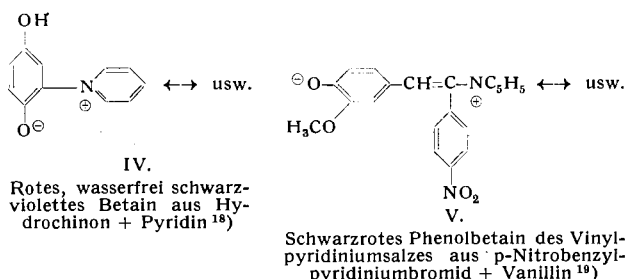
Farbige Vertreter der an sich so häufigen Carbonsäure- und Sulfonsäure-betaine sind bisher nur in geringer Zahl⁷⁾ bekannt.

a) Phenolbetaine

Die erste Beschreibung und Formulierung eines Phenolbetains, freilich nicht der Pyridinium-Reihe, geht auf *P. Griep*⁸⁾ zurück; solche der Pyridinium- oder der Chinolinium- und Isochinolinium-Reihe beschreiben *A. Claus*⁹⁾, *M. Nencki*¹⁰⁾, *H. Decker*¹¹⁾, *F. Kehrman*¹²⁾, *Th. Zincke*¹³⁾, *F. Ullmann*¹⁴⁾, *E. de Barry Barnett*¹⁵⁾, *F. Arndt*, *B. Eistert* und *W. Ender*¹⁶⁾, besonders eingehend *W. Schneider* und Mitarbeiter¹⁷⁾ sowie viele Autoren neuerer Arbeiten.

Phenolbetaine, bei denen der Phenyl-Kern unmittelbar (IV) oder vermittelt einer Doppelbindung (V) am Pyridinium-Stickstoff sitzt, sind durchweg farbig; durch Vertreibung des fast stets vorhandenen Kristallwassers vertieft sich die Farbe¹¹⁾.

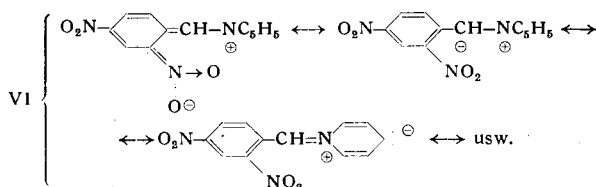
O. Diels und Mitarbeiter¹⁸⁾ haben auf die Rolle der Pyridinium-phenolbetaine als Zwischenprodukte bei der Trimerisierung des p-Chinons und des merkwürdigen, indigoblauen Triketons aus Phenanthrenchinon, Essigsäureanhydrid und Pyridin hingewiesen.



*Th. Zincke*¹³⁾ beschrieb ein rotbraunes Thiophenolbetain. *H. Decker* zeigte, daß aus Phenolbetainen auch mit starker Natronlauge weder Phenolnatriumsalz noch ein Dihydro-pyridon gebildet wird¹¹⁾, womit die Beständigkeit gegen Oxydationsmittel zusammenhängt.

b) aci-Nitrobetaine

Ein typisches Betain dieser Art ist das schwarzblaue, schön kristallisierte aus 2,4-Dinitro-benzyl-pyridiniumbromid²⁰⁾ (VI):



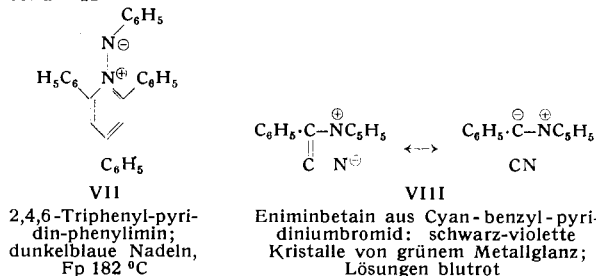
Dagegen gibt das 3,5-Dinitro-benzyl-pyridiniumsalz kein vergleichbares, tieffarbiges Betain²⁰⁾. Auch die „Pikrylchlorid-Reaktion“ verursachenden, violettroten Farbstoffe

- 7) Z. B. S. M. McElvain u. H. G. Johnson, J. Amer. chem. Soc. 63, 2213 [1941].
8) Ber. dtsh. chem. Ges. 13, 647 [1880].
9) A. Claus u. H. Howitz, J. prakt. Chem. (2) 43, 505, 522 [1891]; 47, 421 [1893]. — Claus hat den Namen „Phenolbetaine“ geprägt.
10) Ber. dtsh. chem. Ges. 27, 1969 f. [1894]; dort Spaltung eines Phenolbetains durch Alkali, s. darüber auch A. Schönberg u. A. F. A. Ismail, J. chem. Soc. [London] 1940, 1376.
11) H. Decker u. Mitarbb., J. prakt. Chem. 62, 266 [1900]; Ber. dtsh. chem. Ges. 36, 1170 [1901]; ebenda 39, 2653 [1908]; besonders Liebigs Ann. Chem. 353, 288, 298 [1908].
12) Ber. dtsh. chem. Ges. 41, 12, 472 [1908].
13) Th. Zincke u. Mitarbb., J. prakt. Chem. (2) 82, 9 ff. [1910]; 85, 214 f. [1912].
14) F. Ullmann u. M. Ettisch, Ber. dtsh. chem. Ges. 54, 259 [1921].
15) E. de Barry Barnett u. Mitarbb., J. chem. Soc. [London] 123, 1, 503 [1929]; 125, 1, 1035 [1926].
16) Ber. dtsh. chem. Ges. 62, 50 [1929].
17) Ebenda 70, 1645 [1937]; 74, 471 [1941]; B. Eistert, ebenda 80, 47 [1947].
18) O. Diels u. R. Kassebart, Liebigs Ann. Chem. 530, 51 [1937]; 536, 78 [1938]; u. H. Preß, ebenda 543, 94 [1940]; mit U. Kock, ebenda 556, 38 [1944]. — Vgl. auch E. Buchta, Ber. dtsh. chem. Ges. 70, 2339 [1937]; H. D. Baernstein, J. Amer. chem. Soc. 67, 1437 [1945]. Für eine Chinoidstruktur der Hydrochinon-pyridiniumsalze tritt A. F. A. Ismail ein: Nature [London] 163, 565 [1949].
19) F. Kröhnke u. I. Vogt, unveröffentlicht.
20) F. Kröhnke u. H. Schmeiss, Ber. dtsh. chem. Ges. 72, 440 f. [1939]; vgl. ebenda 70, 1118 f. [1937].

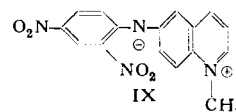
sind als aci-Nitrobetaine aufzufassen²¹⁾. Auf die Möglichkeit der Existenz von aci-Nitrobetainen scheinen zuerst *E. de Barry Barnett* und Mitarbeiter¹⁵⁾ aufmerksam gemacht zu haben²²⁾.

c) Azeniat-Betaine

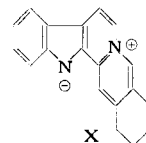
Unter den sog. „Azeniat-Betainen“, in denen der Iminostickstoff die negative Ladung aufnehmen kann und die also nur C, H und N zu enthalten brauchen, sind vor allem die tiefblauen „Pyridin-arylimine“ von *W. Schneider*²³⁾ zu nennen wie etwa VII



Charakteristische Betaine anderer Art sind die „Enimin betaine“ von *F. Kröhnke*²⁴⁾, z. B. VIII. In dem Azeniatbetain IX²⁵⁾ erscheinen Bildung und Beständigkeit durch elektrophile Gruppen, hier die Nitro-Gruppen, begünstigt, ein Effekt, der sich entsprechend bei allen Betainen beobachten läßt (s. z. B. das Betain VI).

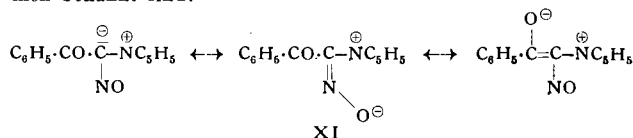


Zu den Azeniatbetainen gehören als natürlich vorkommende Verbindungen die intensiv gelben bis gelbroten Alkaloide Sempervirin (X)²⁶⁾, Serpentin²⁷⁾, Alstonin²⁸⁾ und andere, die einen kombinierten Indol- und Pyridin-Ring enthalten.

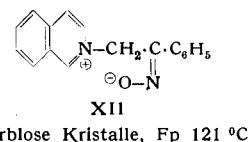


d) Isonitroso-betaine

Als Beispiel für diesen Typ mag das gelbe Isonitroso-phenacyl-pyridiniumbetain²⁹⁾ angeführt sein, von dem zwei Formen bekannt sind:



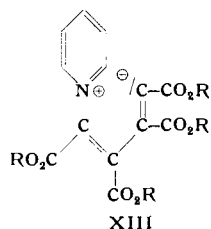
Auch hier begegnet man farblosen Betainen, wenn die Konjugation unterbrochen ist wie in XII³⁰⁾:



- 21) F. Kröhnke u. H. Schmeiss, l. c., sowie F. Kröhnke, Ber. dtsh. chem. Ges. 84, 390 f., 398 [1951].
22) S. ferner W. Schneider, Ber. dtsh. chem. Ges. 70, 1645 [1937]; T. A. Geissman, H. Hochman u. R. T. Fukuto, J. Amer. chem. Soc. 74, 3315 [1952].
23) W. Schneider u. Mitarbb., Liebigs Ann. Chem. 438, 115, 147 [1924]; Ber. dtsh. chem. Ges. 70, 1645 ff. [1937].
24) F. Kröhnke, Ber. dtsh. chem. Ges. 72, 85 [1939], dort weitere Beispiele; s. auch A. H. Cook, J. Downer, B. Hornung, J. chem. Soc. [London] 1941, 502.
25) A. M. Simonow, Chem. Abstr. 44, 6863 a [1950]; 45, 2460 i [1951].
26) R. B. Woodward u. B. Witkop, J. Amer. chem. Soc. 71, 379 [1949]; V. Prelog, Helv. Chim. Acta 31, 588 [1948].
27) E. Schlittler u. H. Schwarz, Helv. Chim. Acta 33, 1463 [1950]; 34, 629 [1951].
28) R. C. Elderfield u. A. P. Gray, J. org. Chemistry 1951, 506.
29) F. Kröhnke u. H. Kübler, Ber. dtsh. chem. Ges. 70, 1117 [1907]; vgl. auch J. v. Braun, ebenda 70, 1768 [1937].
30) E. Schmidt u. H. Ihder, Arch. Pharmaz. 240, 703 [1902].

e), f) C-Betaine und Enolbetaine

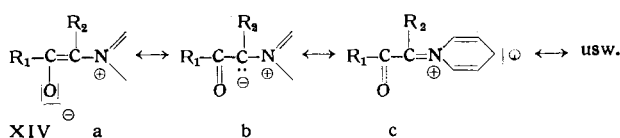
Das erste „C-Betain“ (Carbeniat-Zwitterion; „Ylid“ von G. Wittig) haben W. Schlenk und A. Holz³¹⁾ im roten Triphenyl-methyl-tetraalkyl-ammoniumbetain kennengelehrt. Ein C-Betain, wohl das erste der Pyridinium-Reihe, ist auch das interessante, rote Anlagerungsprodukt von 2 Mol Acetylendicarbonsäure-ester an Pyridin (XIII), das O. Diels und Mitarbeiter³²⁾ eingehend untersucht haben.



Bildungstendenz und Beständigkeit für ein Carbanion werden erhöht, wenn es mit anderen Gruppen in der Molekel, die die negative Ladung aufnehmen, in Resonanzbeziehung treten kann, also mehrere Grenzstrukturen möglich sind. So sind die Pyridiniumbetaine der Typen a) bis d) (IV bis XI) mesomer mit C-Betainen (für VI und XI sind einige Grenzstrukturen formuliert), und es liegt in der in den Formeln und den Namen zum Ausdruck kommenden Zuordnung insofern eine gewisse Willkür. Deshalb haben W. Baker, W. D. Ollis und V. D. Poole³³⁾ derartige „synionische“ bzw. „mesoionische“ Verbindungen als „Sydnone“ zusammengefaßt, in denen die Ladungen nicht bestimmten Atomen zugeordnet werden. Diese Willkür der Benennung herrscht auch bei denjenigen C-Betainen, die mit „Enolbetain“-Grenzformeln mesomer sind.

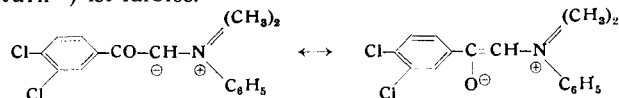
Die gelben, gelbroten und roten „Zwischenprodukte“, die bei Einwirkung von Alkalien auf Phenacyl-pyridiniumsalze usw. beobachtet werden, sind bereits von E. Bamberger³⁴⁾ bemerkt, dann von F. Kröhnke³⁵⁾ wieder beobachtet worden. Unabhängig davon haben F. Krollpfeiffer und A. Müller³⁶⁾ erstmals einen solchen Vertreter in kristalliner Form isolieren und ihn als „Anhydrobase“ erweisen können.

Die weitere Untersuchung dieser interessanten, für fast alle Reaktionen speziell der Phenacyl-pyridiniumsalze verantwortlichen Betaine stammt von F. Kröhnke und Mitarbeitern³⁷⁾. Sie wurden zunächst als gemäß Formel I konstituiert aufgefaßt und als „Enolbetaine“ bezeichnet. Später wurde mit F. Arndt und B. Eistert³⁸⁾ die Annahme einer Mesomerie bevorzugt : (XIVa, b, c)³⁹⁾:



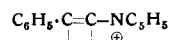
W. H. Stafford⁴⁰⁾ weist mit Recht darauf hin, daß die Einbeziehung des Pyridinium-Ringes in die Mesomerie (\longleftrightarrow XIV c) für die Farbe wesentlich ist (s. u. bei Fluorenyl-

9-pyridinium-betain). Denn etwa das 3,4-Dichlor-phenacyl - dimethylphenyl - ammoniumenolbetain⁴¹⁾ ist farblos.

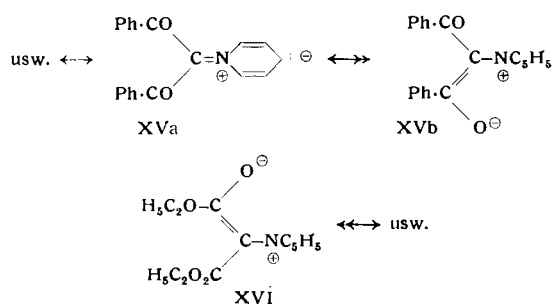


Aber nicht allein die Farbe, sondern das gesamte reaktive Verhalten wird durch den Beitrag des Pyridinium-Kerns zur Resonanzstabilisierung beeinflusst.

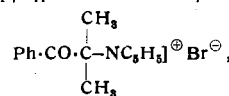
F. Bohlmann und F. Kröhnke⁴²⁾ zeigten, daß es Anhydrobasen gibt, bei denen die Enol-Grenzstruktur stark überwiegt. Sie sind sehr stabil, ausgesprochen reaktionsträge, geben O-Acyl-Derivate und zeigen ein Maximum der Lichtabsorption bei etwa 320 m μ , ebenso wie vergleichbar gebaute N-Vinyl-pyridiniumsalze mit der Gruppierung



wie sie auch den Enolbetainen im engeren Sinne zukommt. Beispiele sind das Dibenzoylmethyl-pyridinium-enolbetain⁴³⁾ (XVa \longleftrightarrow XVb)⁴⁴⁾ und das Malonyl-pyridiniumbetain, ein „en-Carbothoxy-betain“ (XVI)⁴⁵⁾:



Daß von diesen Enolbetainen im engeren Sinne die Säurespaltung nicht ausgehen kann, folgern Krollpfeiffer und Müller⁴⁶⁾ aus dem Befund, daß auch ω,ω -dialkyl-substituierte Phenacyl-pyridiniumsalze, die also kein Enolbetain bilden



können: gespalten werden, sogar besonders leicht, analog zu den entsprechend gebauten Diketonen⁴⁷⁾.

Dagegen sind die Betaine, deren Charakter vorwiegend durch die „Carbeniat-Formel“ (\longleftrightarrow XIVb) beschrieben wird, zumeist empfindlich, oft nicht isolierbar oder doch an der Luft zersetzlich und sehr reaktionsfähig gegenüber Nitroso-dimethylanilin, Aldehyden, neutraler Permanganat-Lösung, Phenylisocyanat⁴⁸⁾, Phenylsenfö⁴⁹⁾, Pikrylchlorid usw. Sie geben C-Benzoyl-Derivate, ihr Spektrum zeigt ein Maximum bei 420–460 m μ . Zu ihnen gehören vor allem die meisten Phenacyl-pyridiniumbetaine; in deren Salzen die CH₂-Gruppe unsubstituiert ist.

Eine Verbindung, die nur ein C-Betain („Ylid“ im Sinne von Wittig) bilden kann, nämlich das Fluorenyl-pyridiniumbetain⁴⁹⁾, zeigt die Umsetzung mit Nitroso-dimethylanilin zum Nitron (s. u.) sehr glatt, die demnach für solche Betaine charakteristisch zu sein scheint. Man

³¹⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 49, 603 [1916]; 50, 274 [1917].

³²⁾ O. Diels u. Mitarb., Liebigs Ann. Chem. 498, 16 [1932]; 505, 103 [1933]; vor allem 510, 87 [1934]; dort auch (S. 100) Einwirkung von Diazomethan und Spaltungen damit; s. ferner S. 622 (Fußnote 18).

³³⁾ J. chem. Soc. [London] 1949, 307; 1950, 1542, 3389; vgl. auch B. R. Brown u. D. L. Hammick, ebenda 1950, 628/33; J. C. Earl u. Mitarb., ebenda 1953, 899; 1946, 591, s. dagegen J. Jennen, Mededelingen van de Vlaamse Chem. Vereniging 14, 29 [1952].

³⁴⁾ E. Bamberger, Ber. dtsch. chem. Ges. 20, 3338 [1887].

³⁵⁾ Ebenda 66, 605/608/9 [1933].

³⁶⁾ F. Krollpfeiffer u. A. Müller, ebenda 66, 740 [1933].

³⁷⁾ Ebenda 68, 1177 [1935]; vgl. F. Krollpfeiffer u. A. Müller, ebenda 68, 1169 [1935]; F. Kröhnke, ebenda 69, 2006 [1936] (mit E. Börner); 70, 538 [1937] (mit H. Kübler); ebenda 70, 543, 1114 (mit W. Heffe); 1720 (mit H. Schmeiss); 1728 [1937]. — Ebenda 84, 131 [1951] (mit H. Schmeiss u. W. Gottstein); F. Bohlmann u. F. Kröhnke, Naturwiss. 1952, 43. — F. Kröhnke, Chem. Ber. 72, 527 [1939]; 83, 253, 291 [1950] (Carbeniat-Zwitterionen).

³⁸⁾ F. Arndt u. B. Eistert, Ber. dtsch. chem. Ges. 69, 2392 [1936].

³⁹⁾ F. Kröhnke, ebenda 70, 1723 [1937]; 72, 529 [1939].

⁴⁰⁾ W. H. Stafford, J. chem. Soc. [London] 1952, 580; dort wird auch die Zuordnung dieser Enolbetaine zu den Sydnonen vorgeschlagen.

⁴¹⁾ F. Kröhnke u. W. Heffe, Ber. dtsch. chem. Ges. 70, 1720 [1937].

⁴²⁾ F. Bohlmann u. F. Kröhnke, Naturwiss. 1952, 43; F. Kröhnke u. F. Bohlmann, unveröffentlicht.

⁴³⁾ F. Kröhnke, Ber. dtsch. chem. Ges. 70, 1114 [1947].

⁴⁴⁾ Das Zeichen \longleftrightarrow soll besagen, daß die rechts stehende Grenzstruktur XVb bevorzugt ist.

⁴⁵⁾ F. Kröhnke, ebenda 70, 543 [1937].

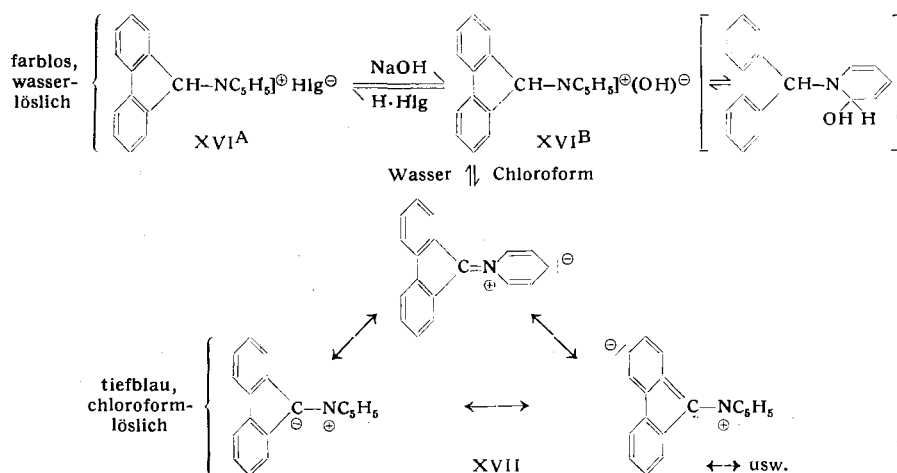
⁴⁶⁾ F. Krollpfeiffer u. A. Müller, ebenda 68, 1170 [1938].

⁴⁷⁾ F. Kröhnke u. W. Heffe, Ber. dtsch. chem. Ges. 70, 871 [1937].

⁴⁸⁾ F. Kröhnke u. H. Kübler, Ber. dtsch. chem. Ges. 70, 539 [1937].

⁴⁹⁾ Vgl. F. Krollpfeiffer u. K. Schneider, Liebigs Ann. Chem. 530, 38/39 [1937]; L. A. Pinck u. G. E. Hilbert, J. Amer. chem. Soc. 68, 2011 [1946]; F. Kröhnke, Ber. dtsch. chem. Ges. 83, 253 [1950]; vgl. auch E. D. Hughes u. K. J. Kuriyan, J. chem. Soc. [London] 1935, 1609; A. Novelli u. A. de Vacela, Chem. Abstr. 1948, 5912g; dort auch therm. Zers. eines Fluorenylpyridiniumsalzes.

Es hat sich bewährt, die Reaktionsfähigkeit der hier interessierenden Methylen-Verbindungen außer durch die



Versuch: In einem Reagenzglas versetzt man etwa 20 mg 9-Fluorenyl-pyridiniumsalz in Wasser mit 2 n Kaliumcarbonat-Lösung: keine erkennbare Veränderung ($\text{XVI} \rightleftharpoons \text{XVII}$; das C-Betain ist, da wasserunlöslich, nicht begünstigt). Man gibt nun Chloroform hinzu, das sich bereits hellblau unten ansammelt und beim Schütteln tiefblau wird ($\text{XVI} \rightarrow \text{XVII}$: im Chloroform ist das C-Betain begünstigt). Einen Teil der blauen Chloroform-Lösung pipettiert man ab und schüttelt mit reichlich Wasser: das Chloroform wird farblos (oder auch schwach gelb infolge beginnender Zersetzung des empfindlichen C-Betains): $\text{XVII} \rightarrow \text{XVI}$. Versetzt man nun das überstehende Wasser mit 2 n Natronlauge und schüttelt erneut, so wird das Chloroform blau.

Die Bedeutung der Einbeziehung des Pyridinium-Kations in die Mesomerie ergibt sich daraus, daß das entsprechende Fluorenyl-trimethylammonium-betain nur orangerot ist (*G. Wittig*⁵⁰⁾). Auch ist das scheinbar so ähnlich gebaute Diphenylmethyl-pyridinium-Kation, in dem formal nur die eine Diphenylen-Bindung durchgetrennt erscheint, farblos. Nun ist hier die Zahl der Mesomeriemöglichkeiten an sich geringer, aber das Di-biphenylmethyl-pyridinium-betain läßt ebenso viele Grenzformeln voraussehen wie das Fluorenyl-pyridinium-betain, trotzdem ist auch dieses farblos⁵¹⁾. Das Fluorenylsalz zeigt mit Kaliumcarbonat/Chloroform blaue Chloroform-Lösung, in Wasser grünliche Fluoreszenz mit Quarzlicht. Das Diphenylmethyl-pyridinium-Kation weist dagegen keine Fluoreszenzerscheinung auf. Es dürfte letzterenfalls die tautomere Diphenylmethyl-pyridinium-pseudobase besonders begünstigt sein⁵²⁾; die beiden Phenyl- bzw. Diphenyl-Kerne liegen offenbar nicht in einer Ebene, während das Fluorenyl-pyridinium-Kation komplanaren Bau gewährleistet.

Es gibt Mischtypen zwischen C- und Enolbetainen, so das Desyl- und das Phenyl-carbäthoxymethylpyridinium-betain, die die Maxima beider Formen zeigen, aber als Carbanionen reagieren.

IV.

Synthesen über Nitron

Allgemeines: Mehrere brauchbare und vielfach angewandte Synthesen führen von den Pyridiniumsalzen mit der Gruppe $\text{N}^{\oplus}\text{-CH}_2\text{-}$ aus über die Nitrone. Diese entstehen quantitativ, falls die Methylen-Gruppe hinreichend reaktionsfähig ist.

⁵⁰⁾ G. Wittig, Liebigs Ann. Chem. 555, 133 [1944].

⁵¹⁾ F. Kröhnke, unveröffentlicht.

⁵²⁾ Dies wie auch die sinngemäße Umkehrung scheinen allgemein zu gelten: die Pseudobase (Dihydropyridonform) ist um so weniger begünstigt, je mehr Möglichkeiten zur Resonanzstabilisierung die Molekel aufweist. Das Fluorenyl-pyridinium-Kation bildet daher vermutlich praktisch keine Pseudobase.

$\text{H})^{\ominus} \left[\begin{array}{c} \text{Benzene ring} \\ \text{Benzene ring} \end{array} \right] \rightleftharpoons \left[\begin{array}{c} \text{Benzene ring} \\ \text{Benzene ring} \end{array} \right] \text{CH}-\text{N} \begin{array}{c} \text{Benzene ring} \\ \text{OH} \quad \text{H} \end{array} \right]$

„Pikrylchlorid - Reaktion“ (s. Kapitel I) nach der Geschwindigkeit des Farbumschlages mit Nitroso-dimethylanilin + Alkali abzuschätzen: Es werden z. B. in 5 Reagenzgläsern wäßrig-alkoholische Lösungen von:

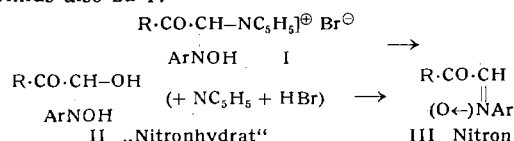
- 1) Phenacyl-pyridiniumbromid
- 2) p-Nitrobenzyl-pyridiniumbromid
- 3) Acetessigester
- 4) Phenacyl-trimethyl-ammonium-bromid
- 5) Acetophenon

hergestellt und nun eine gleichmole
Menge acetonischer Nitroso-
dimethylanilin - Lösung, dann
etwa 2 n Natronlauge zugegeben.
Man beobachtet bei 1. und 2.

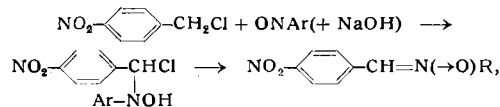
sofort, bei 3. ziemlich schnell einen Farbumschlag nach Blutrot (bzw. Rotbraun), während bei 4. und 5. auch nach längerer Zeit die grüne Farbe erhalten bleibt.

Bei der Umsetzung von Nitroso-dimethylanilin mit $-\text{CH}_2\text{N}(\text{Py})$ könnte man das Entstehen einer *Schiffschen* Base erwarten.

Dies ist aber nicht der Fall, sondern wie bei den Aldehyden setzt sich zunächst ein H „aldolartig“ mit der Nitroso-Gruppe um, für den Fall des Phenacyl-pyridiniumbromids also zu I:



Weiterhin wird nun nicht der Acyl-Rest abhydrolisiert wie bei der Bildung der Pyridiniumäthanoie, sondern das Pyridin wird abgespalten zu II. Solche Verbindungen, Nitronhydrate, sind gelegentlich auch isoliert worden. Meist aber erhält man das Produkt der Wasserabspaltung, ein Nitron (III) und nicht, wie man erwarten könnte, das Produkt einer Dehydrierung. Folglich wird für die Reaktion nur ein Mol Nitrosoaryl pro Mol Salz verbraucht. Die Nitrone entstehen bei 0–20 °C, also unter sehr milden Bedingungen durchweg in guten Ausbeuten¹). Sehr nahe verwandt ist die von F. Barrow²) untersuchte Einwirkung von Nitrosoaryl auf Verbindungen wie das p-Nitrobenzylchlorid sowie auf Chlormethylketone:



eine Reaktion, die von *Sachs* und *Kempf*³⁾ falsch gedeutet wurde. Dabei ist ebenfalls nur ein Mol Nitroso-Verbindung erforderlich. Der Umweg über die Pyridiniumsalze gibt jedoch in allen Fällen erheblich bessere Ausbeuten; darin kommt die besonders stark aktivierende Wirkung des Pyridinium-Restes, hier im Vergleich zu Halogen, zum Ausdruck.

Von den Nitronen leiten sich drei durchweg gut verlaufende Synthese-Wege ab, die zu

- 1) Aldehyden und Ketonen, insbes. zu α -Keto-aldehyden und α , β -ungesättigten Aldehyden,

¹⁾ F. Kröhnke u. E. Börner, Ber. dtsch. chem. Ges. 69, 2006 [1936]; F. Kröhnke, ebenda 71, 2583 [1938] und spätere Arbeiten.

²⁾ F. Barrow, J. chem. Soc. [London] 119, 212 [1921]; 121, 1713 [1922]; 1934, 722; vgl. F. Kröhnke, Ber. dtsch. chem. Ges. 71, 2593 [1938].

³⁾ F. Sachs u. R. Kempf, ebenda 35, 1224 [1902].